

Full Text

ACCESSION NUMBER: 128:322110 CA  
 TITLE: Solventless polymerization of propylene and resulting propylene-based polymers  
 INVENTOR(S): Fujita, Takashi; Nakamura, Kenichi  
 PATENT ASSIGNEE(S): Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan  
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: Japanese  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	----	-----	-----	-----
JP 10110003	A2	19980428	JP 1996-268385	19961009 <--
JP 3421202	B2	20030630		

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1996-268385 19961009

AB Title process is carried out by solventless polymn. of propylene (I)-based monomers under the conditions of  $PT > CTM$ ,  $PT \geq MPP$ , and  $PP > CPM$  (PT = polymn. temp.; CTM = crit. temp. of monomer components existing in the polymn. system; MPP = m.p. of thus obtained polymers; PP = polymn. pressure; CPM = crit. pressure of monomer components existing in the polymn. system). I-based polymers (MFR 5-1000 g/10 min) showing high stereoregularity are prepd. by the above process at high polymn. activity in good productivity. Thus, I (CTM = 91.4°; CPM = 45.4 kg/cm<sup>2</sup>) was polymd. in the presence of solid catalyst components [prepd. from Mg(OEt)<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane, AlEt<sub>3</sub>, and 4-methyl-1-pentene] and AlEt<sub>3</sub> at PT 180° and PP 100 kg/cm<sup>2</sup> to give a polymer with MFR 51.8 g/10 min and Q value (Mw/Mn) = 6.2.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110003

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 2/02  
- 4/654  
10/06

C 0 8 F 2/02  
4/654  
10/06

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-268385

(22) 出願日 平成8年(1996)10月9日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 藤田 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 中村 賢一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

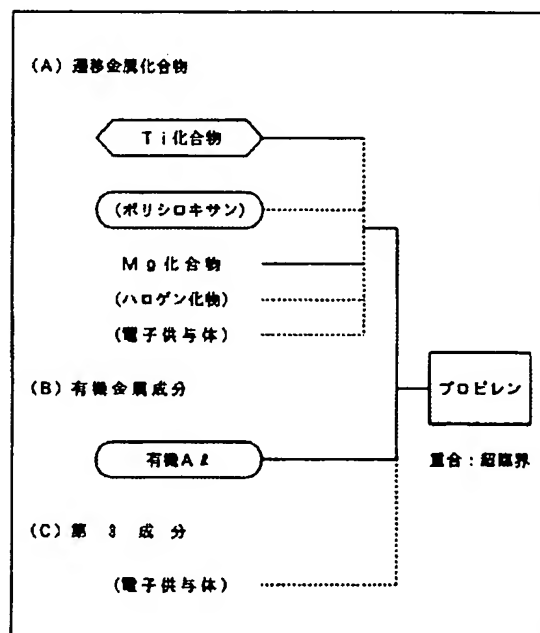
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 プロピレンの重合方法及びそれを用いて得られるプロピレン系重合体

(57) 【要約】

【課題】 溶媒によるにおい、気相法における塊状ポリマーの生成等の問題がなく、重合活性が極めて高く、生産性に優れ、立体規則性の高い重合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 重合温度が重合系内の反応系の臨界温度より高くかつ重合される重合体の融点より低く、重合圧力が前記重合系内の反応系の臨界圧力より高い条件下にプロピレンを無溶媒重合に付すことを特徴とするプロピレンの重合方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン系単量体の重合方法であって、重合温度が重合系内に存在する単量体成分の臨界温度より高くかつ重合される重合体の融点以上であって、重合圧力が前記重合系内に存在する単量体成分の臨界圧力より高い条件下にプロピレンを無溶媒重合に付すことを特徴とする、前記プロピレンの重合方法。

【請求項2】 重合温度が170℃～250℃、重合圧力が50～300 kg/cm<sup>2</sup>の範囲内である、請求項1記載のプロピレンの重合方法。

【請求項3】 チーグラ系触媒を用いる、請求項1記載のプロピレンの重合方法。

【請求項4】 マグネシウム担持系触媒を用いる、請求項1記載のプロピレンの重合方法。

【請求項5】 ビニル基含有化合物で予備重合した触媒を用いる、請求項1記載のプロピレンの重合方法。

【請求項6】 予備重合された重合体の融点が200℃以上である、請求項5記載のプロピレンの重合方法。

【請求項7】 請求項1記載の方法で重合された重合体であって、該重合体のMFRが5～1000 g/10分であることを特徴とする、プロピレン系重合体。

【請求項8】 請求項1記載の方法で重合された重合体であって、該重合体のQ値が6以上であることを特徴とする、プロピレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレンの重合方法に関するものである。さらに詳しくは、極めて高活性で高立体規則性を有するプロピレンの重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来プロピレンを重合する方法としては、ヘキサン、ヘプタン等を溶媒として使用するスラリー法、プロピレン自身を溶媒とするバルク法、不活性ガスを媒体とする気相法等が知られている。これらの方法では、使用する触媒の性能改良や重合技術の向上により、高活性で立体規則性の高い重合体を得られるようになってきている。しかし、スラリー法においては溶媒中の反応系における単量体の濃度が低く、また、重合温度が低いため重合活性が低く、これを大きくするためには限界がある。また、溶媒が重合体中に残存して重合体についてのレベルを悪化させる問題があった。

【0003】一方、液状単量体中で重合を行なうバルク重合法も行なわれているが、バルク重合は重合温度が低いため重合活性が充分でなく、また、重合後の単量体の分離、再利用に大きなエネルギーを必要とし、コストが高くなる問題があった。また、気相法においては上記の溶媒の問題等はないものの、塊状ポリマーが生成しやすい等の運転上の問題点を抱えている。これらの問題点を解決するとともにさらに高活性で高生産性を実現する重

合方法が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、溶媒によるにおい、気相法における塊状ポリマーの生成等の問題がなく、重合活性が極めて高く、生産性に優れ、立体規則性の高い重合体を製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前述の問題点を解決するために、種々重合方法を検討した結果、特定の条件でプロピレンを重合することにより、重合安定性が高く、またこれまで知られていない高活性で高立体規則性を有する重合体を提供できる方法を見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、プロピレン系単量体の重合方法であって、重合温度が重合系内に存在する単量体成分の臨界温度より高くかつ重合される重合体の融点以上であって、重合圧力が前記重合系内に存在する単量体成分の臨界圧力より高い条件下にプロピレンを無溶媒重合に付すことを特徴とする、前記プロピレンの重合方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、重合系内に存在する単量体成分の臨界温度より高い温度でかつ重合される重合体の融点以上の温度で重合される。即ち、重合温度は、重合に供されるプロピレンの臨界温度より、また共重合体を製造する際は、使用するプロピレン及び他のモノマー成分（下記に詳述するが、エチレンや、炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン等）の全ての臨界温度よりも高く、かつ生成する重合体の融点以上の温度範囲とされる。

【0007】また、重合圧力は、重合系内に存在する単量体成分の臨界圧力よりも高い圧力とされる。尚、本発明における、「重合体の融点」とは、予め実際に行う条件と同じ条件下で重合させ、その結果得られた生成重合体の融点を示差熱分析(DSC)により測定したものをいう。

【0008】重合温度が、重合系内に存在する単量体成分の臨界温度より低い場合、重合用単量体が液化して単量体の密度が高くなるため本発明の利点を享受することができなくなると共に単量体の分離再使用のコストが高くなる。なお、重合体の融点より低いときは、本発明の目的とする分子量分布の広い、好ましくはQ値が6以上のプロピレン系重合体を得られなくなり好ましくない。

【0009】また、重合圧力が、重合系内に存在する単量体成分の臨界圧力より低いときは超臨界現象が発現せず高活性を得ることができない。重合温度及び重合圧力は単独重合か又は共重合か、あるいは分子量調節剤例えば水素等の有無等の条件によって変化するが、例えばプロピレンのホモ重合体を製造する場合、プロピレンの臨界温度は℃であり、得られる重合体の融点は、得られる重合体の立体規則性のレベルにより異なるが、一般的には160～165℃であるので、165℃以上で

重合させる必要があるが、好ましくは、 $170^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $170^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ である。また重合圧力は、プロピレンの臨界圧力は $45.4\text{ kg/cm}^2$ であるので、 $45.4\text{ kg/cm}^2$ より高い圧力で重合する必要があるが、好ましくは $46\text{ kg/cm}^2\sim 1000\text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $100\text{ kg/cm}^2\sim 500\text{ kg/cm}^2$ である。

【0010】また、本発明においては、上記の温度、圧力において無溶媒重合が行なわれる。本発明において無溶媒重合とは、溶媒を用いたスラリー重合、溶液重合に対する方式を指称し、重合系に溶媒を加えて触媒及び重合体を溶解あるいは分散した状態で重合を進行する方式とは異なり、単量体を主成分とする組成物中で重合を行なうものである。典型的には、超臨界状態の単量体組成物中で重合が進行する。しかしながら、少量の溶媒の共存を排除するものではなく、むしろ、触媒成分、添加物、単量体等の供給の際に希釈剤、あるいはキャリアーとして使用されることは好ましい態様である。

【0011】本発明で使用する重合装置としては、本発明の方法に採用される温度、圧力等の条件に耐え得るものであれば特に制限はなく、公知重合装置を使用でき、例えば、攪拌翼付動力機を有する攪拌槽、ブローアにより反応系を循環するループ型反応槽等を使用することができる。

【0012】また、本発明において重合に供される単量体としては、プロピレン以外に、エチレン又は炭素数4以上の、通常炭素数12までの $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、具体的にはエチレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、3-メチルブテン-1、等が挙げられる。モノマーの量は特に制限されるものではないが、 $0.01\sim 30$ 重量%、好ましくは $0.1\sim 15$ 重量%程度である。

【0013】また、本発明の方法に従って重合されたプロピレン系重合体は、MFRが $5\sim 1000\text{ g/10分}$ であるのが好ましい

尚、このMFRはASTMD1238に準拠して測定されるものである( $230^{\circ}\text{C}$ 、 $2.16\text{ kg}$ 荷重)。

【0014】更には、本発明の方法に従って重合されたプロピレン系重合体は、Q値が6以上であるのが好ましい。Q値がこの範囲にあると、機械的強度見合いの成形性や成形体の外観が優れ、低すぎると、成形性や成形体の外観が劣る傾向がある。尚、Q値は $M_w/M_n$  ( $M_w$ :ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)により測定された重量平均分子量、 $M_n$ はGPCにより測定された数平均分子量である。)で算出されるものである。

【0015】本発明で使用する触媒は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものであり得るが、チーグラー系触媒、特にマグネシウム担持系の触媒であるのが、

高温での活性が優れるので好ましい。具体的には、下記の成分(A)及び成分(B)、または成分(A)、成分(B)及び成分(C)の組み合わせよりなるものである。ここで、「組み合わせからなる」ということは、使用する成分が挙示のもの(すなわち、成分(A)および(B)、成分(A)、(B)および(C))のみであるということの意味するものではなく、合目的な他の成分の共存を排除しない。

【0016】<成分A>成分(A)は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラー型触媒用固体成分である。ここで「必須成分として含有する」ということは、挙示の三成分の外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれらの元素は相互に結合したものと存在してもよいこと、を示すものである。チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号各公報等に記載のものが使用される。

【0017】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらのうちで好ましいものはマグネシウムハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライドである。

【0018】また、チタン源となるチタン化合物は、一般式 $\text{Ti}(\text{OR}')_{4-q}\text{X}_q$  (ここで $\text{R}'$ は炭化水素残基であり、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 $\text{X}$ はハロゲンを示し、 $q$ は $0\leq q\leq 4$ の数を示す。)で表わされる化合物があげられる。具体例としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ClI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{BrI}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_4$ などが挙げられる。

【0019】また、 $\text{TiX}'_4$ （ここでは $\text{X}'$ はハロゲンを示す）に後述する電子供与体を反応させた分子化合物を用いることができる。具体例としては、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ClCOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 等があげられる。これらのチタン化合物の中でも好ましいものは、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 等である。

【0020】ハロゲン源としては、上述のマグネシウムおよび（または）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、アルミニウムのハロゲン化物やケイ素のハロゲン化物、リンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0021】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 等のケイ素化合物、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のポリマーケイ素化合物、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ 等のアルミニウム化合物及び $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 等のホウ素化合物、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{MoCl}_5$ 等の他成分の使用も可能であり、これらがケイ素、アルミニウム及びホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。更に、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。

【0022】この固体成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0023】より具体的には、（イ）メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、（ロ）フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、（ハ）アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、（ニ）アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、（ホ）ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セルソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セルソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、（ヘ）ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、（ト）アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、（チ）メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類、2，2-ジイソプロピル-1，3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1，3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-sec-ブチル-1，3-ジメトキシプロパンなどのジエーテル類、（リ）酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、（ヌ）メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、（ル）アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、などを挙げるることができる。こ

れら電子供与体は、二種以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステルおよび有機酸ハライド、並びにジエーテル類であり、特に好ましいのはフタル酸エステル、酢酸セルソルブ、フタル酸ハライドおよびジエーテル類である。

【0024】上記各成分の使用量は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および（または）マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 1000$ 、好ましくは $0.1 \sim 100$ 、の範囲内である。

【0025】ケイ素、アルミニウムおよびホウ素化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 100$ 、好ましくは $0.01 \sim 1$ 、の範囲内である。電子供与性化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ 、好ましくは $0.01 \sim 5$ 、の範囲内である。

【0026】成分（A）を製造するための固体成分は、上述のチタン源、マグネシウム源およびハロゲン源、更には必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下の様な製造法により製造される。

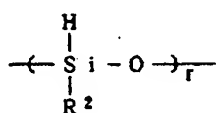
（イ）ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体とチタン含有化合物とを接触させる方法。

（ロ）アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

（ハ）ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および（または）ケイ素のハロゲン化合物、並びに、必要に応じて電子供与体を接触させる方法。このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0027】

【化1】



【0028】（ここで、 $\text{R}^2$  は炭素数 $1 \sim 10$ 程度の炭化水素残基、 $r$ はこのポリマーケイ素化合物の粘度が $1 \sim 100$ センチストークス程度となるような重合度を示す）

これらのうちでは、メチルヒドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキ

サン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサンなどが好ましい。

【0029】（ニ）マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物を接触させる方法。

（ホ）グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要なに応じて電子供与体とチタン化合物を接触させる方法。

（ヘ）アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および（または）チタン化合物を電子供与体の存在もしくは不存在下に接触させる方法。

【0030】本発明の成分（A）の製造条件としては、下記の範囲が好ましい。接触温度は、 $-50 \sim 200$ ℃程度、好ましくは $0 \sim 100$ ℃程度、である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性稀釈剤の存在下に、攪拌により接触させる方法などがあげられる。このとき使用する不活性稀釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等があげられる。

【0031】本発明で使用する成分（A）は、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数 $2 \sim 20$ 程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1, 1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1, 1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、2, 4-ペンタジエン、2, 6-オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサジエン、trans-2, trans-4-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等があげられる。

【0032】チタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001～1000グラム、好ましくは1～100グラム、さらに好ましくは5～50グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150～85℃、好ましくは0～50℃である。そして、「本重合」、すなわち $\alpha$ -オレフィンの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのときn-ヘキサン、n-ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもでき、上記ビニル化合物それ自体を媒体として行うこともでき、またビニル化合物の種類によっては気相状態で実施することもできる。またこのビニル基含有化合物を2種類以上併用する事もできる。また、予備重合された重合体の融点は200℃以上であるのが、成分(A)の活性向上の理由から好ましい。

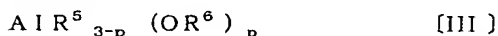
【0033】<成分(B)>本発明の成分(B)は、下記的一般式[I]で表される有機アルミニウム化合物、または下記一般式[II]で表される有機アルミニウム化合物と下記一般式[III]で表される有機アルミニウム化合物との混合物、



(ここで、 $\text{R}^3$ は炭素数1～20の炭化水素残基であり、 $\text{X}^1$ はハロゲンまたは水素であり、 $n$ は $0 \leq n \leq 1$ の数である)



(ここで、 $\text{R}^4$ は炭素数1～20の炭化水素残基であり、 $\text{X}^2$ はハロゲンまたは水素であり、 $m$ は $0 \leq m \leq 3$ の数である)



(ここで、 $\text{R}^5$ は炭素数1～20の炭化水素残基であり、 $\text{R}^6$ は $\text{R}^5$ と同一または異なる炭素数1～20の炭化水素残基であり、 $p$ は $0 < p < 3$ の数である)

【0034】一般式[I]で表わされる有機アルミニウム化合物の具体例としては、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、などのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、等がある。

【0035】一般式[II]で表わされる有機アルミニウム化合物の具体例としては、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_8$

$\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{AlCl}$ および $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$ 等がある。

【0036】一般式[III]で表わされる有機アルミニウム化合物の具体例としては、 $(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Al}(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)$ 、 $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Al}(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{CH}_3)\text{Al}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{n-C}_6\text{H}_{13})\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$ および $(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})\text{Al}(\text{OCH}_3)_2$ 等がある。

【0037】成分(B)として一般式[II]の有機アルミニウム化合物と一般式[III]の有機アルミニウム化合物との混合物を使用する場合、それらの混合比率は、前者に対する後者のモル比で0.1～100、好ましくは0.1～10、の範囲内である。成分(B)の使用量は、成分(A)の中のチタン成分に対するモル比で(A1/Ti)で0.1～1000好ましくは1～200の範囲内である。

【0038】<成分(C)>本発明においては成分(C)として電子供与体を使用することができ、好ましくは具体的には有機酸または無機酸類のエステル類、ジエーテル類、エーテル類およびアミン類から選ばれたものを使用することができる。

【0039】有機酸エステル類としては、炭素数1～20の1～2塩基性カルボン酸または炭酸(本発明では、炭酸を有機酸として扱う)の炭素数1～20の1～2価アルコール(エーテルアルコールを含む)とのエステル(分子内エステルを含む)が代表的である。具体的にはギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セルソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セルソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニ

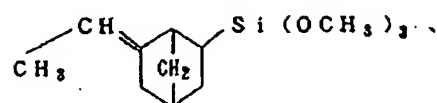
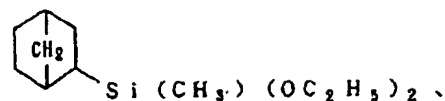
ス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどがあげられる。

【0040】無機酸エステルとしては、ケイ素、ホウ素、リンおよびアルミニウム、等の酸素酸と有機酸エステルについて前記したようなアルコールとのエステルがあげられる。これらの元素の原子価の一部は炭化水素残基（炭素数1~8程度）またはハロゲン原子で充足されていてもよい。このような無機酸エステルの中では、ケイ素の酸素酸のエステルが好ましい。

【0041】具体例としては、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(n\text{-C}_{10}\text{H}_{21})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、

【0042】

【化2】



【0043】 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{HC}(\text{CH}_3)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(n\text{-C}_3\text{H}_8)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH-Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(sec\text{-C}_3\text{H}_8)(\text{OCH}_3)_3$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(i\text{-C}_3\text{H}_8)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(i\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(sec\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  等があげられる。これらの中で好ましいのは、α位の炭素が2級または3級で炭素数3



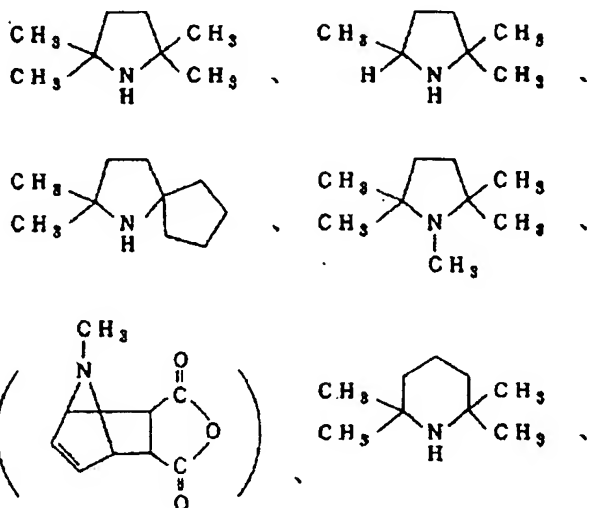
～20、特に好ましくはα位の炭素が3級で炭素数4～12、の分岐鎖状炭化水素残基を有するケイ素化合物である。ここで、「分岐鎖状」とは、分岐脂肪族及び環状脂肪族を包含する。

【0044】アミン類としては、所謂「ヒンダートアミン」が適当である。特にN-置換（置換基は低級アルキル基または低級アルキルアルミニウム基）または非置換

のピロリジンまたはピペリジンの2, 2, 5, 5-（ピロリジンの場合）または2, 2, 6, 6-テトラ低級アルキル置換体が代表的である。そのようなアミン類としては下記のものを例示できる。

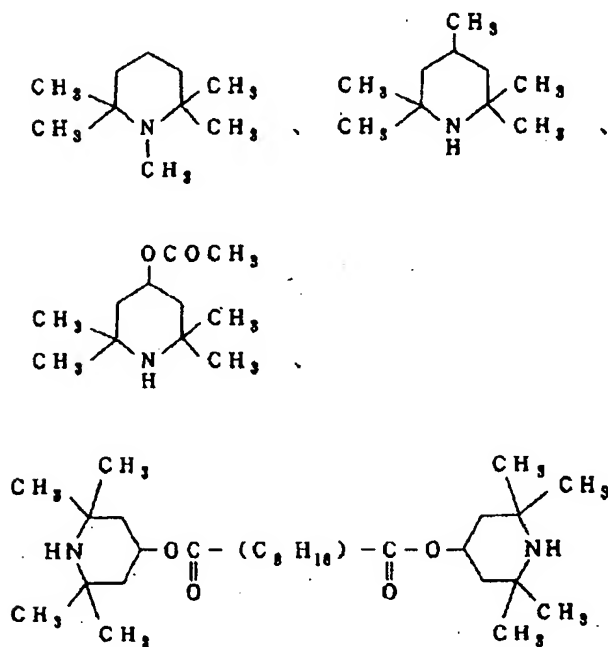
【0045】

【化3】



【0046】

【化4】



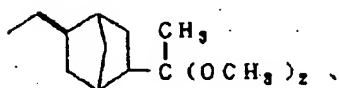
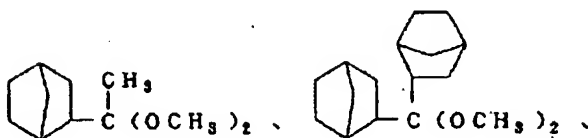
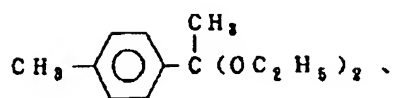
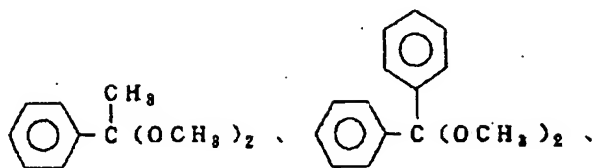
【0047】エーテル類としては、ヒンダードエーテルと呼ぶものが適当である。特に低級アルコキシ基を

一つの炭素原子上に少なくとも2個有し、当該炭素原子がさらに6員環置換基を少なくとも1個有するものが代

表的である。そのようなエーテル類としては下記のもの  
を例示できる。

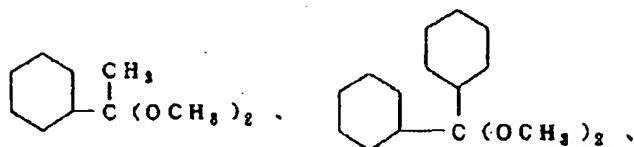
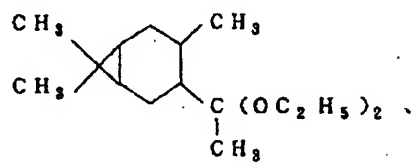
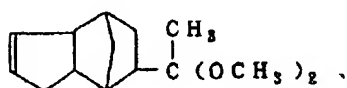
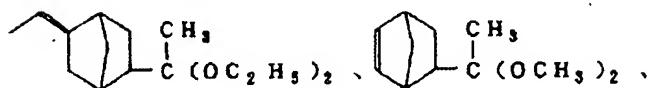
【0048】

【化5】



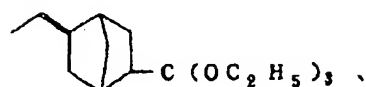
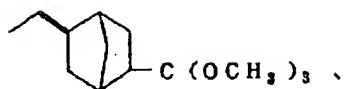
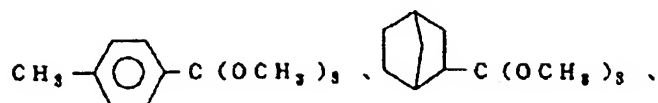
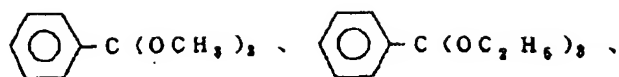
【0049】

【化6】



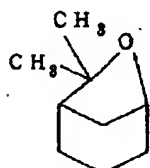
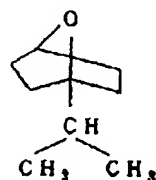
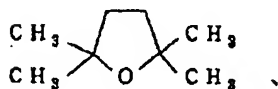
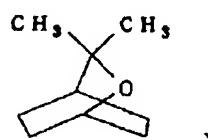
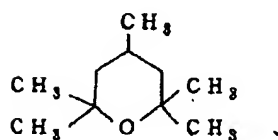
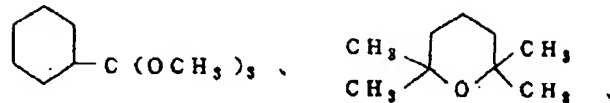
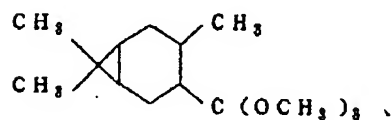
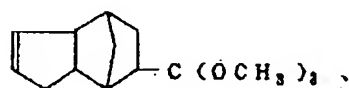
【0050】

【化7】



【0051】

【化8】



【0052】本発明では、成分(C)として、ジエーテル化合物を使用することもできる。ジエーテル化合物であれば制限はないが、中でも好ましいものは、分岐脂肪族炭化水素及び／又は環状脂肪族炭化水素基を有するジ

エーテルである。このうち、1, 3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシク

ロヘキシルー１，３－ジメトキシプロパン、２，２－ビス（シクロヘキシルメチル）－１，３－ジメトキシプロパン、２，２－ジイソプロピルー１，３－ジメトキシプロパン、２，２－ジシクロペンチルー１，３－ジメトキシプロパン、２－シクロペンチルー２－イソプロピルー１，３－ジメトキシプロパン、２－シクロペンチルー２－ｓ－ブチルー１，３－ジメトキシプロパン、２－シクロヘキシルー２－イソプロピルー１，３－ジメトキシプロパン、２－シクロヘキシルー２－ｓ－ブチルー１，３－ジメトキシプロパン、２－イソプロピルー２－ｓ－ブチルー１，３－ジメトキシプロパン、２－フェニルー２－イソプロピルー１，３－ジメトキシプロパン、２－フェニルー２－ｓ－ブチルー１，３－ジメトキシプロパン、２－フェニルー２－ベンジルー１，３－ジメトキシプロパン、２－ベンジルー２－イソプロピルー１，３－ジメトキシプロパン、２－ベンジルー２－ｓ－ブチルー１，３－ジメトキシプロパン、２－（１－メチルブチル）－２－イソプロピルー１，３－ジメトキシプロパン、２－（１－メチルブチル）－２－ｓ－ブチルー１，３－ジメトキシプロパンが好ましく用いられる。成分（Ｃ）を使用する場合の使用量は、成分（Ｂ）に対するモル比で０．０１～１００の範囲内、好ましくは０．１～１０、の範囲内である。

【００５３】＜触媒の形成＞本発明による触媒は成分（Ａ）および（Ｂ）あるいは成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）からなるものであって、このような触媒は両成分および必要に応じて第四成分を、重合槽内であるいは重合させるべきオレフィンの共存下に、あるいは重合槽外であるいは重合させるべきオレフィンの存在下に、一時に、段階的にあるいは分割して数回わたって接触させることによって形成させることができる。

【００５４】成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の接触場所への供給法には特に制限はないが、それぞれヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒に分散させて、それぞれ別々に重合槽に添加するのがふつうである。成分（Ａ）は、固体の状態で成分（Ｂ）または成分（Ｃ）とは別々に重合槽に添加することもできる。

【００５５】

【実施例】以下の実施例において、融点を測定する示差熱分析（ＤＳＣ測定）は、パーキンエルマー社製ＤＳＣ２型を使用して行った。

実施例１

〔成分（Ａ）の製造〕十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したトルエン１００ミリリットルを導入し、次いで $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を１０グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、 $\text{TiCl}_4$  ２０ミリリットルを導入し、９０℃に昇温して２－イソプロピルー２－イソペンチルー１，３－ジメトキシプロパン１．９ミリリットルを導入し、１１０℃に昇温して３時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いで $\text{TiCl}_4$  ２

０ミリリットルおよびトルエン１００ミリリットルを導入し、１１０℃で２時間反応させた。反応終了後、ｎ－ヘプタンで十分に洗浄して成分（Ａ）を製造するための固体成分（Ａ－１）とした。このもののチタン含量は２．５重量％であった。

【００５６】次いで、十分に窒素置換したオートクレーブに、上記と同様に精製したｎ－ヘプタンを２００ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を５グラム導入し、ついでトリエチルアルミニウム１．５グラムを導入し、２０℃で４－メチルペンテン－１の予備重合を実施した。予備重合終了後、ｎ－ヘプタンで十分に洗浄して成分（Ａ）とした。一部分を取り出して予備重合量を調べたところ１０．６グラムポリ４－メチルペンテン－１／グラム固体成分（Ａ－１）であった。尚、ポリ４－メチルペンテン－１の融点は２３１℃であった。

【００５７】〔プロピレンの重合〕攪拌および温度制御装置を有する内容積１．０リットルのステンレス鋼製オートクレーブに十分に脱水および脱酸素したプロピレンを２５℃で１００ミリリットル、成分（Ｂ）としてトリエチルアルミニウム８．９ミリグラムを導入した。プロピレンをオートクレーブに導入しつつ、昇温、昇圧し１８０℃、１００ $\text{kg}/\text{cm}^2$ にして反応系を超臨界状態にした。ついで上記で製造した成分（Ａ）を成分（Ａ－１）基準で１０ミリグラム導入し、重合を開始し４５分間重合した。重合終了後、エタノールを１５ミリリットル添加し、反応を停止した。１０４グラムのポリマーが得られ、 $\text{MFR}=51.8\text{g}/10\text{min}$ であり、沸騰ｎ－ヘプタン抽出による $\text{I}_1=95.3\text{wt}\%$ であった。また、Ｑ値は６．２であった。

【００５８】実施例２

〔成分（Ａ）の製造〕十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したｎ－ヘプタンを２００ミリリットルを導入し、次いで $\text{MgCl}_2$ を０．４モル、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_4$ を０．８モル導入し、９５℃で２時間反応させた。反応終了後、４０℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（２０センチストークスのもの）を４８ミリリットル導入し、３時間反応させた。生成した固体成分をｎ－ヘプタンで洗浄した。

【００５９】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したｎ－ヘプタンを５０ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を $\text{Mg}$ 原子換算で０．２４モル導入した。次いでｎ－ヘプタン２５ミリリットルに $\text{SiCl}_4$  ０．４モルを混合して３０℃、３０分間でフラスコへ導入し、７０℃で３時間反応させた。反応終了後、ｎ－ヘプタンで洗浄した。次いでｎ－ヘプタン２５ミリリットルにフタル酸クロライド０．０２４モルを混合して、７０℃、３０分間でフラスコへ導入し、９０℃で１時間反応させた。反応終了後、ｎ－ヘプタンで洗浄した。反応終了後、ｎ－ヘプタンで洗浄した。次いで、 $\text{TiCl}_4$  ２５ミリリットルを導入して１００℃で

3時間反応させた。反応終了後、*n*-ヘプタンで十分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分(A-1)とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

【0060】次いで、十分に窒素置換したオートクレーブに、上記と同様に精製した*n*-ヘプタンを200ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、ついでトリエチルアルミニウム1.5グラムを導入し、10℃で3-メチルブテン-1の予備重合を実施した。予備重合終了後、*n*-ヘプタンで十分に洗浄して成分(A)とした。一部分を取り出して予備重合量を調べたところ12.7グラムポリ3-メチルブテン-1/グラム固体成分(A-1)であった。尚、ポリ3-メチルブテン-1の融点は302℃であった。

【0061】【プロピレンの重合】実施例-1と同様にプロピレンをオートクレーブに導入した。ついで成分(B)としてトリエチルアルミニウム4.7ミリグラム、成分(C)として(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi(*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>1.0ミリグラム、ついで水素を5ミリリットル導入した。プロピレンをオートクレーブに導入しつつ昇温、昇圧を行い200℃、150kg/cm<sup>2</sup>にして反応系を超臨界状態にした。ついで上記で製造した成分(A)を成分(A-1)基準で3ミリグラム導入し重合を開始し45分間重合して実施例-1と同様に反応を停止した。127グラムのポリマーが得られ、MFR=68.2g/10minであり、沸騰*n*-ヘプタン抽出によるI.I=97.1wt%であった。また、Q値は7.1であった。

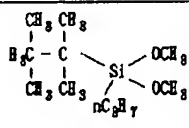
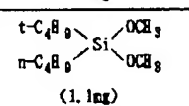
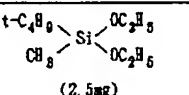
【0062】実施例3~6

実施例-2で製造した成分(A)を使用して表-1に示す成分(B)及び成分(C)を使用して、表1に示す重合条件とした以外は、実施例2と全く同様の条件で重合した。その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

表 1

実施例	成分(B) (使用量)	成分(C) (使用量)	単量体成分		重合時		重合結果			
			臨界温度	臨界圧力	温度 (℃)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	収量 (g)	MFR (g/10分)	I. I (wt%)	Q値
実施例 1	トリエチルアルミニウム (8.9mg)	—	70℃ 91.4℃	70℃ 45.4kg/cm <sup>2</sup>	180	100	104	51.8	95.3	6.2
実施例 2	トリエチルアルミニウム (4.7mg)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSi(H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1mg)			200	150	127	68.2	97.1	7.1
実施例 3	トリイソブチルアルミニウム (12mg)	 (1.3mg)			190	135	125	51.6	96.8	7.3
実施例 4	イソブチルアルミニウム (11.5mg)	 (1.1mg)			185	140	129	34.7	97.3	7.6
実施例 5	イソブチルアルミニウム (18.5mg)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1.9mg)			200	140	115	88.3	95.4	7.0
実施例 6	イソブチルアルミニウム (27.3mg)	 (2.5mg)			210	170	111	117.2	95.2	6.8

【図面の簡単な説明】

ある。

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャートで

【図1】

